

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11050148
PUBLICATION DATE : 23-02-99

APPLICATION DATE : 06-08-97
APPLICATION NUMBER : 09211489

APPLICANT : SUMITOMO METAL IND LTD;

INVENTOR : KONDO KUNIO;

INT.CL. : C21D 8/10 B21B 3/00 B21B 19/04 C22C 38/00 C22C 38/54

TITLE : PRODUCTION OF HIGH STRENGTH AND HIGH CORROSION RESISTANCE
SEAMLESS STEEL PIPE

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a steel pipe with high strength and high corrosion resistance by subjecting a steel having a specified componental compsn. to steel pipe forming and direct quenching under specified conditions and refining it to required strength.

SOLUTION: A steel billet having a compsn. contg., by weight, 0.2 to 0.35% C, 0.05 to 0.5% Si, 0.1 to 1% Mn, 0.3 to 1.2% Cr, 0.2 to 1% Mo, 0.005 to 0.50% sol.Al, 0.005 to 0.5% Ti, 0.001 to 0.005% B, >0.1 to 0.5% Nb, 0 to 0.5% V, 0 to 1% W, 0 to 0.5% Zr, 0 to 0.01% Ca, and the balance Fe with inevitable impurities, and in which, in the impurities, $\leq 0.025\%$ P, $\leq 0.01\%$ S, $\leq 0.1\%$ Ni, $\leq 0.01\%$ N and $\leq 0.01\%$ O are regulated is prepd. At the time of subjecting this steel to hot piercing and rolling, as for the final finish rolling, the temp. is regulated to 1000 to 1150°C, and the reduction of thickness is regulated to $\geq 40\%$, and it is directly quenched from $\geq 1000^\circ\text{C}$ thickness center temp. and $< 1000^\circ\text{C}$ surface temp. and is tempered. In this way, the seamless steel pipe having 758 to 1068 MPa yield stress and having a softened layer on the surface is obtd.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-50148

(43)公開日 平成11年(1999) 2月23日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
C 2 1 D 8/10		C 2 1 D 8/10	C
B 2 1 B 3/00		B 2 1 B 3/00	D
19/04		19/04	
C 2 2 C 38/00	3 0 1	C 2 2 C 38/00	3 0 1 A
			3 0 1 F
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願平9-211489	(71)出願人	000002118 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22)出願日	平成9年(1997) 8月6日	(72)発明者	櫛田 隆弘 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住 友金属工業株式会社内
		(72)発明者	大村 朋彦 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住 友金属工業株式会社内
		(72)発明者	近藤 邦夫 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住 友金属工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 森 道雄 (外1名)

(54)【発明の名称】 高強度高耐食雑目無鋼管の製造方法

(57)【要約】

【課題】耐SSC性に優れた降伏応力が110～155 ksi (758～1068MPa)級の、油井やその関連諸設備に使用できる表面に軟化層を有する高強度高耐食性雑目無鋼管の製造方法。

【解決手段】重量%にて、C:0.2～0.35%、Si:0.05～0.5%、Mn:0.1～1%、Cr:0.3～1.2、Mo:0.2～1%、sol. Al:0.005～0.50%、Ti:0.005～0.5%、B:0.0001～0.005%、およびNb:0.1%超え0.5%以下を含み、他にV、W、Zr、Caのうちの1種以上を含有し、残部Feおよび不可避免の不純物の鋼からなるビレットを、熱間穿孔および圧延する際の最終の仕上げ圧延段階において、1000～1150℃の温度範囲にて肉厚減少率40%以上の加工を施した後、そのまま肉厚中心温度が1000℃以上、表面温度が1000℃未満から直接焼入れし、焼戻す。

【特許請求の範囲】

【請求項1】熱間で穿孔および圧延して銅管形状に成形後そのまま直接焼入れし、焼戻しを行って所要強度に調質する継目無銅管の製造方法であって、重量%で、

C: 0.2~0.35%、

Si: 0.05~0.5%、

Mn: 0.1~1%、

Cr: 0.3~1.2%、

Mo: 0.2~1%、

sol. Al: 0.005~0.50%、

Ti: 0.005~0.5%、

B: 0.0001~0.005%、

Nb: 0.1%を超え0.5%以下、

V: 0~0.5%、

W: 0~1%、

Zr: 0~0.5%、

Ca: 0~0.01%

を含有し、残部はFeおよび不可避的不純物からなり、不純物中のP、S、Ni、NおよびO(酸素)が、それぞれ

P: 0.025%以下、

S: 0.01%以下、

Ni: 0.1%以下、

N: 0.01%以下、

O: 0.01%以下

である鋼のピレットを、熱間穿孔および圧延する際の最終の仕上げ圧延段階において、1000~1150℃の温度範囲にて肉厚減少率40%以上の加工を施した後、そのまま肉厚中心温度が1000℃以上、表面温度が1000℃未満から直接焼入れし、その後焼戻すことを特徴とする、758~1068MPaの降伏応力を有するとともに、表面に軟化層を有する高強度高耐食継目無銅管の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、油井用のケーシングやチュービング、掘削用のドリルパイプ、輸送用のラインパイプ、さらには化学プラント用配管などに用いられる強度および耐硫化物応力割れ性に優れた継目無銅管の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年のエネルギー事情の逼迫に伴い、これまで敬遠されてきた硫化水素を多く含む原油や天然ガスが活用される情勢になってきており、それらの掘削、輸送、貯蔵が必要となってきた。その上、油井の深井戸化、輸送効率の向上、さらには低コスト化のために、この分野で用いられる材料、特に銅管については、これまで以上に高強度化が要求されている。すなわち、従来広く用いられていた降伏応力(YS)が80~90ksi(552~621MPa)の銅管に代わって、最

近では、110ksi(758MPa)級が使用されるようになり、さらには125ksi(862MPa)級以上の要求も高まりつつある。

【0003】一般に、銅材は強度が増せば増すほど応力割れに対し敏感となる。従って、このような悪化する環境下における使用材料の高強度化に対し、最も大きな課題となるのは耐硫化物腐食割れ性(耐SSC性)の改善である。この耐SSC性に対し、従来より検討され、一般的に知られている対策は、

①約80%以上のマルテンサイト組織とすること

②高纯净度化

③高温焼戻し

④細粒組織とすること

⑤高降伏比とすること

であり、その他の手段としては、

⑥低Mn化(偏析の防止)

⑦窒化物形成

⑧Zr添加

などがある。

【0004】鋼を焼入れ焼戻しして同じ強度レベルに調質する場合、不完全な焼入れ後に低温で焼戻すよりも、十分な焼入れを行った後に高温で焼戻す方が、遥かに優れた靱性を持つ銅材が得られることはよく知られている。上記の①と③は、耐SSC性についても同じ傾向のあることを示している。

【0005】SSCは、遅れ破壊と同様に、水素脆化の一種と考えられ、素地の靱性を高めることは割れ発生の抑止に効果がある。また、割れ起点となる非金属介在物ほどできるだけ少ない方がよく、その原因となるSやOはできるだけ少なくして、②の高纯净度化を達成させる。④の細粒組織については、強度が高くなるとその脆性割れは結晶粒単位あるいは粒界単位で伸展するので、細粒化すると割れに対する抑止力が増す。その上、細粒化そのものも強度上昇に寄与することから、耐SSC性に優れた高強度材としては細粒化に特に力点が置かれてきた。

【0006】細粒化の手法として一般に用いられるのは、変態、加工変形、加工変形後の再結晶時の粒成長抑止などである。鑄造後の銅塊を熱間で銅管などに成形する際は、必然的に加工変形が加えられ、加工と再結晶の繰返しにより細粒化される。

【0007】しかし、焼入れは、変態点(A_{c1}点)以上に加熱しなければならぬので、結晶粒成長が起きやすく、結晶を細粒にしておくには、焼入れ時の加熱温度を低くすることが望ましい。

【0008】ところが、細粒であることも、焼入れ温度を低くすることも、焼入れ性を大きく低下させる要因であり、通常の冷却手段では焼入れ時に80%以上がマルテンサイトである組織を確保することが困難になってくる。また、焼入れ性確保のための合金元素を多量に添加

すれば、鋼の加工性を悪くし、さらにコストアップの要因となる。

【0009】そこで、Nbなどの微細な炭窒化物を形成する元素を添加し、再結晶時の粒成長抑止ばかりでなく、焼入れ時における加熱過程での粒成長を抑止する方法が採られることが多い。

【0010】焼入れ焼戻しの熱処理においても、低温焼入れ、2回焼入れ、あるいは誘導加熱による急速加熱焼入れを行うことなど、細粒組織を得るための対策が以前から行われてきた。また、最近では、省エネルギーおよび工程簡略による低コスト化の観点から、添加元素と合わせ、熱間の圧延加工終了時点の高温から直ちに焼入れを行う直接焼入れ法が検討されている。しかし、直接焼入れ法は、一旦冷却後再加熱して焼き入れる通常の方法に比較して、得られる製品の結晶粒径が大きくなりがちである。

【0011】その対策として、特開平5-255749号公報には、細粒組織を得るために圧延途中で強制冷却し、さらに圧下してからそのまま焼入れする方法、特開平5-271772号公報には、Mo、Nb、TiおよびBなどを添加した鋼を熱間の穿孔後の圧延途中で一旦 A_{r_1} 点以下に冷却して変態させた後、再度加熱して圧延を行い直接焼入れする方法、などが開示されている。また、PCT-WO-96/36742号公報には、NbとTiを複合添加し、製管後に補熱してから直接焼入れする方法も開示されている。

【0012】以上に述べた方法は、いずれも鋼管や銅板を構成する鋼素地全体の耐SSC性を高める方法であるが、さらに鋼管の耐SSC性を高めるには、例えば、その鋼管に要求される必要な強度に影響のない程度に、腐食環境と接する表面と表面近傍を軟化させるのが効果的である。これは、先に述べたように、鋼材は強度が増せば増すほどSSC感受性が増すから、腐食環境と接して水素濃度の高くなる表面と表面近傍だけを低強度にして耐SSC性を高めるといふものである。

【0013】マルテンサイト組織の鋼材表面を軟化させる最も簡単な方法は、表面近傍の温度を A_{r_1} 点以下にして一部フェライト変態させてから冷却する方法である。しかし、この方法では、耐SSC性に望ましいマルテンサイト率80%以上の組織を維持することができないのみならず、フェライト変態時にはじき出されたCが残留オーステナイトに濃縮し、そのオーステナイトがマルテンサイトとなってミクロ的に硬化するので、軟化はしているが耐SSC性が劣化することもある。

【0014】その意味で、表面と表面近傍を軟化させるには、表面近傍を一旦フェライト変態させた後に再加熱、あるいは覆熱によってオーステナイト単相とし、その状態から焼入れて細粒なマルテンサイト単相組織を得る方法が望ましいが、この方法は温度制御が困難である。また、表面層を脱炭させてマルテンサイト組織の硬

度を低下させる方法もあるが、この方法は加熱時に雰囲気制御が必要で、低コストな製造方法とはいえない。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】これまでに提示された上記のような製造方法は、目標とする強度レベル、すなわち降伏応力のレベルは、90ksi(621MPa)が主であった。しかし、強度レベルが110ksi(758MPa)を超えるようになってくると、これらの方法で必ずしも安定して充分な高強度と耐SSC性が得られているとはいえない。その上、工程省略を目的とした直接焼入れの方法も、そこに至るまでに冷却や加熱あるいは圧延加工などの余分の工程を必要とし、コストを大きく引き下げるほどの簡略化は、まだ十分には達成されていないようである。

【0016】本発明の課題は、耐SSC性に優れた降伏応力が、110~155ksi(758~1068MPa)級の、油井およびそれに関連した諸設備に使用できる高強度高耐食性継目無鋼管を、より合理的に製造することが可能な方法を提供することにある。

【0017】なお、高強度継目無鋼管に関し、API(米国石油協会)規格がある。これには、C110級ないしはそれ以上の規格は設定されていないが、ここでは、その規格の延長上にあるものとして、強度に応じ、C110級(降伏応力110~125ksi(758~862MPa))、C125級(降伏応力125~140ksi(862~985MPa))およびC140級(降伏応力140~155ksi(985~1068MPa))と仮称することとし、本発明は、これら高強度の継目無鋼管の製造方法を対象とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、降伏応力が110ksi(758MPa)を超え、しかも耐SSC性が優れた高強度の継目無鋼管を、より低コストで製造するための方法に関し、種々の検討を進めた。

【0019】結晶組織の微細化は、前述のように、耐SSC性向上に必須とされるが、検討の結果は、降伏応力が110ksi(758MPa)を超える材料になってくると、多少粗粒になったとしても、十分に焼入れを行い、高温で焼戻す方が耐SSC性の改善効果が大きいことが明らかとなった。

【0020】焼戻し温度としては、当面の実用化目標とした降伏応力が125ksi(862MPa)を超える高強度材においても650℃以上が望ましく、できれば680℃以上とすべきであることもわかった。このような高温の焼戻しでも十分な強度を確保するには、焼入れ性を向上させ、しかも焼戻し軟化抵抗を増すCrやMoの多量添加が効果的である。

【0021】しかし、Crを多く添加すると、硫化水素(H_2S)を含む酸性の水溶液中での腐食速度が増加し、それに伴う吸蔵水素濃度が増して、耐SSC性が劣

化してくる。Moについては、多量の添加が針状のMoの炭化物を析出させ、これがSSCの起点となる危険性があり、添加量を増すには限界がある。

【0022】そこで、これらに代わる強化元素を鋭意検討した結果、0.1%を超えるNbの含有が効果的であることを見いだした。

【0023】Nbの添加は、結晶粒の成長抑止、すなわち結晶組織微細化に有効であることが知られている。再加熱時のNb添加による細粒化は、通常0.01%程度の少量の添加で十分な効果を発揮し、多く含有させてもその効果は飽和してしまうので、0.1%までの添加とするのが普通である。

【0024】ところが、0.1%を超えるNbを添加し、その上で継目無製管に必要な高温(1200℃以上)に加熱してNbをほぼ固溶させた状態で製管を完了した後、NbCの析出がない1000℃以上の高温から直接焼入れし、次いで焼戻しを行って微細なNbCを析出させると、高温で焼戻ししても焼戻し後の強度を維持でき、しかも耐SSC性が極めて優れた高強度の鋼管用材料が得られたのである。

【0025】このように、Nbを通常よりも多量に添加することにより得られる効果については、必ずしも明らかでないが、次のようないくつかの理由が考えられる。

【0026】SSCは、水素脆化の一種であり、硫化水素環境での腐食により生じた水素原子が、鋼に侵入することによって生じる。この水素脆化に関与する水素は、常温程度の温度で鋼中を拡散し得る「拡散性」水素であり、割れ発生の起点となる危険性の大きい応力集中部に、この水素が拡散してきて水素濃度が高くなると割れ発生の限界応力が低下し、SSC感受性が高くなる。

【0027】鋼中の転位や、炭化物、窒化物などの微細析出物は、拡散性水素のトラップサイトとして作用する。ここでいうトラップサイトとは、拡散できないほど強力に水素を固定するのではなく、鋼中に固溶している水素が、その部分に存在する方がより安定であり、鋼の素地の水素濃度レベルよりは相対的に濃度が高くなる局所的部分のことである。

【0028】鋼は、その組成が同じであれば、硫化水素環境での表面における腐食の進行は同じであり、それにより発生する水素量も同じであり、その内鋼中に侵入する水素の比率も同じである。このため、トラップサイトが多ければ、鋼中の水素濃度が高くなり、耐SSC性は低下する。

【0029】焼戻し温度を高くすれば、焼入れ時のマルテンサイト変態によって導入された大量の転位が次第に消失していく。高温からの焼戻しが耐SSC性を向上させる理由の一つは、上記の拡散性水素のトラップサイトである転位の減少によるものと推測される。なぜなら、高強度になるほどSSC感受性が増すのは、強化に寄与する転位および析出物が拡散性水素のトラップサイトと

しても作用し、鋼中の拡散性水素濃度を高めるからである。

【0030】一般に、焼戻し温度の上昇は強度を大幅に低下させるが、Nbを多量に含有させると、上述したように、高温の焼戻しによる強度低下が抑制できるのである。この強度低下の抑制は、主として微細な炭化物の析出によるものとされており、析出物の分散形態が、Nbの多量添加により変化したものと考えられる。

【0031】微細析出物は、通常、上述のように転位と同様、水素のトラップサイトとなるが、Nbを0.1%より多く添加させ、かつ高温から直接焼入れした鋼を調べると、他の元素による炭化物に比べて水素吸蔵量が少ない。すなわち、Nbの多量添加と直接焼入れ焼戻しによる析出物の分散状態や形態の変化は、その水素のトラップサイトとしての作用を減退させる効果もあると推定された。

【0032】このように、0.1%を超えるNb添加は、強度を大幅に低下させることなく高温焼戻しを可能にし、その上、できた析出物も水素吸蔵能力が小さく、鋼への水素吸収を低減させるので、耐SSC性の優れた高強度鋼管を得るために極めて効果的である。

【0033】このようなNbの多量添加の効果は、熱間圧延の最終過程において、1000～1150℃の温度域での肉厚減少率を40%以上とする加工を施すことによって、さらに向上することも確認された。このように、Nb含有量が多い場合、Nbの析出物の分散状態に大きく影響するとともに、結晶組織の微細化にも有効に作用し、好結果をもたらす。

【0034】ところで、Nbは他の炭化物形成元素に比べて固溶度が小さい。このため、再加熱時には、0.01%程度の添加でも未固溶の炭化物が残存し、粗粒化抑制に効果があり、通常、0.1%超はその効果が飽和するので添加されないことは上述した通りである。

【0035】しかし、継目無製管に必要な1200℃以上の高温では、0.1%超のNb添加でもほぼ固溶し、熱間圧延の最終過程において1000～1150℃の温度域で肉厚減少率40%以上の加工を施す場合には、1000℃以上では固溶したままである。

【0036】ところが、熱間圧延の最終過程において、マンドレルミルを用いて圧延を行う場合には、マンドレルバーと管内表面との接触により加熱されて内表面温度が低下する。この時、表面温度が1000℃未満になると、表面近傍で急速にNbCが析出し始めて焼入れ前にNbCが析出してしまい、もはや強化には寄与しなくなる。

【0037】従って、表面近傍のみが1000℃未満で、その他の部分が1000℃以上の状態から直接焼入れすると、0.1%超のNbを添加した高Nb鋼では、表面に軟化層、換言すれば強度低下層を有する鋼管が得られる。そして、この際の表面温度は、もちろんA_{rr}。

点以上であるので、その軟化層はマルテンサイトが80～90%以上の組織となり、肉厚中心部との組織差はない。すなわち、組織的にも耐SSC性は良好であり、表面とその近傍表層が軟化した分だけより良好な耐SSC性を発揮する鋼管が得られることになる。

【0038】なお、Nb以外の元素は固溶度が高いので、Nb含有が0.1%以下の低Nb鋼は、上記のように、 A_{r_1} 点以上から温度差を付けて焼入れしても強度差は生じない、このため、低Nb鋼の表面を軟化させるには、上述したように、表面を一旦 A_{r_1} 点以下にして変態させる必要があり、コストがかかる。これに対し、Nb含有が0.1%超の高Nb鋼では、マンドレルミルでの仕上げ温度を1050℃程度にすることで表面温度が自然と1000℃未満になり、特別な操作が不要のためにコスト上昇を招くことなく、表面軟化鋼管を容易に得ることができる。

【0039】以上のような知見に基づき、さらにその効果を十分に発揮できる条件の限界を明らかにして、本発明を完成させた。本発明の要旨は次の通りである。

【0040】熱間で穿孔および圧延して鋼管形状に成形後そのまま直接焼入れし、焼戻しを行って所要強度に調質する継目無鋼管の製造方法であって、重量%で、C:0.2～0.35%、Si:0.05～0.5%、Mn:0.1～1%、Cr:0.3～1.2、Mo:0.2～1%、sol. Al:0.005～0.50%、Ti:0.005～0.5%、B:0.0001～0.005%、Nb:0.1%を超え0.5%以下、V:0～0.5%、W:0～1%、Zr:0～0.5%、Ca:0～0.01%を含有し、残部はFeおよび不可避免的不純物からなり、不純物中のP、S、Ni、NおよびO(酸素)が、それぞれP:0.025%以下、S:0.01%以下、Ni:0.1%以下、N:0.01%以下、O:0.01%以下である鋼のビレットを、熱間穿孔および圧延する際の最終の仕上げ圧延段階において、1000～1150℃の温度範囲にて肉厚減少率40%以上の加工を施した後、そのまま肉厚中心温度が1000℃以上、表面温度が1000℃未満から直接焼入れし、その後焼戻すことを特徴とする、758～1068MPaの降伏応力を有するとともに、表面に軟化層を有する高強度高耐食継目無鋼管の製造方法。

【0041】

【発明の実施の形態】

1. 化学組成

以下の化学組成の「%」は、すべて重量%である。

【0042】C:0.2～0.35%

Cは、焼入れ性を高め、強度を向上させるために必要な元素である。しかし、その含有量が0.2%未満では、焼入れ硬さが不足し、焼戻し後に必要とする高強度が得られない。逆に、その含有量が0.35%を超えると、炭化物が増加し、耐SSC性が低下してくる。従って、

C含有量は、0.2～0.35%とした。望ましいC含有量の上限は、0.3%である。

【0043】Si:0.05～0.5%

Siは、鋼の脱酸に必要な元素であり、焼戻し軟化抵抗を高め耐SSC性を向上させる元素であるが、過剰に含有させると鋼を脆化させる。脱酸と耐SSC性の向上の目的からは0.05%以上の含有量が必要であるが、その含有量が0.5%を超えると靱性が低下するのみならず、粒界強度を弱め、耐SSC性が低下する。従って、Si含有量は、0.05～0.5%とした。望ましいSi含有量の上限は、0.30%である。

【0044】Mn:0.1～1%

Mnは、鋼の脱酸に必要な元素である。脱酸の目的からは0.1%以上の含有量が必要であるが、その含有量が1%を超えると靱性が低下するのみならず、粒界強度を弱め、耐SSC性が低下する。従って、Mn含有量は、0.1～1%とした。望ましいMn含有量の上限は、0.5%である。

【0045】Cr:0.3～1.2%

Crは、焼入れ性を確保して強度を上昇させるとともに、耐SSC性を向上させる。しかし、本発明の目標とする降伏応力110ksi(758MPa)以上の確保が可能な鋼にするには、その含有量が0.3%未満では焼入れ性改善効果が不十分である。逆に、その含有量が1.2%を超えると、硫化水素を含む環境において腐食速度の増加し、それに伴う吸蔵水素濃度の増加を招いて耐SSC性を劣化させる。従って、Cr含有量は、0.3～1.2%とした。望ましい範囲は、0.5～0.8%である。

【0046】Mo:0.2～1%

Moは、Crと同様に、焼入れ性を向上させて強度を上昇させるとともに、焼戻し軟化抵抗を高めて高温焼戻しを可能とし、耐SSC性を向上させる。しかし、本発明の目標とする降伏応力110ksi(758MPa)以上の確保が可能な鋼にするには、その含有量が0.2%未満では上記の効果が充分でない。逆に、その含有量が1%を超えると、応力集中係数が高くてSSCの起点となる針状のMo炭化物が析出し、耐SSC性が劣化する。従って、Mo含有量は、0.2～1%とした。望ましい範囲は、0.3～0.8%である。

【0047】sol. Al(酸可溶Al):0.005～0.5%

Alは、鋼の脱酸に必要な元素である。鋳片の健全性を十分確保するための溶湯への添加の結果、sol. Alとして鋼中に含有されるが、その含有量が0.005%未満では十分に健全な鋳片が得られない。逆に、その含有量が0.5%を超えると、介在物が多くなって靱性が低下する。また、油井管用継目無鋼管には、その管端に接続用のネジを切ることが多いが、Alが多いとネジ切り部に欠陥が発生しやすくなる。従って、sol. Al

含有量は、0.005~0.5%とした。望ましい範囲は、0.01~0.1%である。

【0048】Ti:0.005~0.5%

Tiは、鋼中の不純物であるNをTiNとして固定する目的で添加する。また、N固定に必要なとするよりも過剰なTiは、炭化物となって微細に析出し、焼戻し軟化抵抗を高める効果がある。Nの固定は、焼入れ性向上のために添加する後述のBがBNとなるのを抑制し、Bを固溶状態に維持して十分な焼入れ性を確保するためである。しかし、その含有量が0.005%未満では、上記の効果が得られず、逆にその含有量が0.5%を超えると靱性が低下する。従って、Ti含有量は、0.005~0.5%とした。望ましい範囲は、0.01~0.1%である。

【0049】B:0.0001~0.005%

Bは、微量で焼入れ性を向上させ、特に厚肉材の耐SSC性を改善する。しかし、その含有量が0.0001%未満では、上記の効果が得られない。逆に、その含有量が0.005%を超えると、靱性および耐SSC性が低下する。従って、B含有量は、0.0001~0.005%とした。望ましい範囲は、0.0002~0.002%である。

【0050】Nb:0.1%超え0.5%以下

Nbは、本発明において最も重要な役割を果たす元素である。すなわち、加熱時の粒成長を抑えて高温からの焼入れを可能にし、焼入れ後の焼戻し軟化抵抗を著しく高め、高温の焼戻しにおいても十分な強度を維持するとともに、高強度化に伴う耐SSC性低下を防ぐことを実現させるのである。このような効果を得るには、少なくとも0.1%を超えるNb含有量が必要であり、その含有量が0.1%以下では、耐SSC性の向上に望ましい高温焼戻し(650℃以上)後に、高強度を確保することが困難である。

【0051】しかし、その含有量が0.5%を超えると、靱性が低下するのに加え、強度を調整するために高温焼戻した場合、Ac₁点を超えてしまい、オーステナイトが生成し、このオーステナイトの一部が冷却後にフレッシュマルテンサイトとなるために耐SSC性が低下する。また、望ましい焼戻し温度(650℃以上)では高強度となりすぎて耐SSC性が劣化する。従って、Nb含有量は、0.1%超え0.5%以下とした。望ましい範囲は、0.2~0.4%である。

【0052】P:0.025%以下

Pは、不純物として鋼中に不可避免的に存在する。そして、その含有量が0.025%を超えると粒界に偏析し、特に高強度鋼の耐SSC性を低下させる。従って、P含有量は、0.025%以下とした。なお、Pの含有量は、低ければ低いほど好ましい。

【0053】S:0.01%以下

Sは、上記のPと同様に、不純物として鋼中に不可避免的

に存在する。そして、その含有量が0.01%を超えると粒界に偏析する一方、硫化物系の介在物を形成し、特に高強度鋼の耐SSC性を低下させる。従って、P含有量は、0.01%以下とした。なお、Sの含有量は、低ければ低いほど好ましく、その望ましい上限は0.001%である。

【0054】Ni:0.1%以下

Niは、不純物として鋼中に存在し、靱性および耐SSC性を低下させる。しかし、その含有量が0.1%以下であれば問題ないことから、その上限を0.1%と定めた。なお、Niは、Cr原料中に不可避免的に含まれており、その含有量を0(ゼロ)にすることは工業的に不可能であるが、できるだけ少ない方が望ましい。

【0055】N:0.01%以下

Nは、不純物として鋼中に存在し、上記のNiと同様に、靱性および耐SSC性を低下させる。しかし、その含有量が0.01%以下であれば問題ないことから、その上限を0.01%と定めた。なお、Nは、大気中などから鋼中に侵入し、その含有量を0(ゼロ)にすることは、上記のNiと同様、工業的に不可能であるが、できるだけ少ない方が望ましい。

【0056】O:0.01%以下

O(酸素)は、不純物として鋼中に存在し、上記のNiおよびNと同様に、靱性および耐SSC性を低下させる。しかし、その含有量が0.01%以下であれば問題ないことから、その上限を0.01%と定めた。なお、Oは、上記のNと同様に、大気中などから鋼中に侵入し、その含有量を0(ゼロ)にすることは、工業的に不可能であるが、できるだけ少ない方が望ましい。

【0057】本発明においては、上記の化学組成からなる鋼に、必要により、下記のV、W、ZrおよびCaのうちから選ばれた1種または2種以上を、添加含有させることができる。

【0058】V:0~0.5%

Vは、焼戻し時に微細な炭化物として析出し、焼入れ後の焼戻し軟化抵抗を高め、耐SSC性を向上させる効果を有する元素である。このため、その効果を得たい場合には、Vを添加含有させることができる。しかし、その含有が0.005%未満では上記の効果が得られず、0.5%を超えて含有させると靱性が低下する。従って、添加する場合のV含有量は、0.005~0.5%とする必要がある。

【0059】Zr:0~0.5%

Zrは、引張試験時の降伏点伸びを向上させ、結果として耐SSC性をより一層向上させる効果を有する元素である。このため、その効果を得たい場合には、Zrを添加含有させることができる。しかし、その含有が0.005%未満では上記の効果が得られず、0.5%を超えて含有させると介在物が増加し、靱性が低下する。従って、添加する場合のZr含有量は、0.005~0.5

%とする必要がある。なお、Zrによる上記の効果は、局部降伏時の加工硬化が小さいためと推定される。

【0060】W: 0~1%

Wは、Moと同様に、焼入れ性を高めて強度を向上させるとともに、焼戻し軟化抵抗を高めて耐SSC性を向上させる効果を有する元素である。このため、その効果を得たい場合には、Wを添加含有させることができる。しかし、その含有が0.05%未満では上記の効果を得られず、1%を超えて含有させると効果が飽和するだけでなく、偏析によって耐SSC性が低下する。従って、添加する場合のW含有量は、0.05~1%とする必要がある。

【0061】Ca: 0~0.01%

Caは、鋼中のSと反応して硫化物を形成することによって介在物の形状を改善し、耐SSC性を向上させる効果を有する元素である。このため、その効果を得たい場合には、Caを添加含有させることができる。しかし、その含有が0.0001%未満では上記の効果を得られず、0.01%を超えて含有させると靱性および耐SSC性が低下するだけでなく、鋼管表面に欠陥が発生しやすくなる。従って、添加する場合のCa含有量は、0.0001~0.01%とする必要がある。なお、脱酸が十分でない場合にCaを添加すると、かえって耐SSC性が低下するので、この点注意を要する。

【0062】2、製造条件

熱間圧延、すなわち穿孔からそれに引き続く圧延における、ビレットの加熱温度は、通常1100~1300℃であるが、本発明の方法の場合、析出するNbCの分散状態を制御するという観点から高い方が好ましい。ただし、高温にすることは加熱設備や加工設備の面で制限されるので、望ましい温度は1150~1250℃である。

【0063】上記の温度範囲に加熱されたビレットは、著しく粗粒である。従って、本発明においては、極端な細粒組織にする必要はないが、粗粒すぎると焼入れ性は良好なものの、靱性および耐SSC性が低下するために、ある程度再結晶させて粒径を整える必要がある。

【0064】そこで、本発明では、熱間圧延の最終段階において、1000~1150℃の温度範囲での肉厚減少率を40%以上とする。これは、1150℃に到るまでの加工度の大小は、加工後直ちに再結晶が進むため、結晶粒の細粒化には効果がなく、1000℃を下回る温度での加工は、Nbを多量に含有する本発明の鋼の場合、焼入れ後の硬さばらつきや、冷却後の鋼管の変形を大きくする恐れがあるからである。また、この温度範囲での肉厚減少率が40%未満の加工では、組織が粗粒すぎて靱性および耐SSC性が不十分となる。

【0065】圧延の最終段階を終えた後、直ちに焼入れに入る。この場合の焼入れ温度は、表面が1000℃未満で、かつ肉厚中心が1000℃以上とする。これは、

表面と表面近傍にNbCを析出させ、肉厚全体としてはできるだけNbCを析出させず、また再結晶も進行させない状態から焼入れを行うことで、表面に軟化層を形成させるためである。

【0066】ここで、肉厚中心部の温度が1000℃未満では、焼入れ前にNbCが著しく析出してしまい、所望の強度を確保できないのみならず、耐SSC性が低下する。望ましい肉厚中心部の温度は、1050℃以上である。なお、焼入れ時における肉厚中心部の上限温度は特に定めないが、1150℃以下での加工が40%以上必要なので、自ずから限界がある。

【0067】一方、表面の温度が1000℃以上では、焼入れ前のNbC析出が不十分なために、表面に必要な軟化層が形成されない。なお、表面の下限温度は特に定めないが、950℃未満になると、管全体の強度が低下するので、950℃以上とするのが好ましい。

【0068】上記焼入れ前の管表面温度と肉厚中心温度は、肉厚減少率40%以上の圧延をマンドレルミルを用いて施す場合、その仕上げ温度、すなわちミル出側(マンドレルミルの後段にサイザーなどの定形圧延機が連設配置されている場合は、定形圧延機の出側)における管外表面温度を1050℃程度とすることで、容易に得られる。

【0069】なお、肉厚減少率40%以上の圧延をマンドレルミル以外の管圧延機、具体的にはプラグミルを用いて施す場合には、プラグによる拔熱が極めて少ないので、圧延直後の管表面に冷却水を噴射して強制冷却し、上記の温度差を生じさせて後に焼入れすればよいことはいうまでもない。

【0070】焼戻し条件は、所定の強度に調整するという目的から特に定めないが、上述のような条件にて焼入れが完了した場合、所要強度に調整し、かつ優れた耐SSC性を得るためには650℃以上の焼戻しが必要になる。しかし、より好ましいのは、680℃以上の焼戻し温度で所要強度が得られるようにすることである。

【0071】

【実施例】

【実施例1】表1および表2に示す化学成分を有する鋼No. A~Pの16種類の鋼を150kgの真空溶解炉を用いて溶製した。ただし、鋼No. A~Pのうち、A~D、E~H、IとJ、KとL、およびM~Oは、それぞれ同一溶解チャンスに分湯したものであり、特定の合金元素を鋳込み直前に添加して成分調整した。

【0072】そして、得られた鋳塊を鍛造し、厚さ50mm、幅80mm、長さ250mmの圧延用ビレットとした。これらのビレットを、鋼管の加工工程ないしは仕上圧延の肉厚減少率の条件に合わせて、1250℃に加熱し、肉厚減少率50%の粗圧延加工後、1150℃を下回る温度域にて仕上げ圧延し、圧延後に焼入れを行い、次いで焼戻しを行った。この時、仕上げ圧延での肉

厚減少率、焼入れ前の表面温度と肉厚中心部の温度を種々変化させた。また、焼戻し温度は、銅の化学成分および焼入れ条件に応じて所要強度（降伏応力110～155ksi（758～1068MPa））が得られるように種々変化させた。

【0073】なお、焼入れ前の表面温度と肉厚中心部の温度は、仕上げ圧延後放冷してそれぞれが所定の温度に

なるように調整した。また、焼入れ前の表面温度は放射温度計で、肉厚中心部の温度は圧延前のピレットに埋め込んだ熱電対で、それぞれ測温した。これらの銅No. 毎の試験条件を、表3にまとめて示す。

【0074】

【表1】

鋼 No.	化 学 成 分 (重量%)										区 分
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Nb	Al	
A	0.23	0.10	0.45	0.008	0.0009	0.01	0.51	0.32	0.05	0.025	比較例
B	0.23	0.10	0.45	0.008	0.0009	0.02	0.51	0.32	0.20	0.025	本発明例
C	0.22	0.10	0.45	0.008	0.0009	0.01	0.51	0.32	0.35	0.025	
D	0.23	0.10	0.45	0.008	0.0009	0.01	0.51	0.32	0.52	0.025	比較例
E	0.25	0.15	0.35	0.007	0.0008	0.01	1.02	0.48	0.09	0.028	
F	0.25	0.15	0.35	0.007	0.0008	0.02	1.03	0.48	0.19	0.027	本発明例
G	0.25	0.15	0.35	0.007	0.0008	0.01	1.03	0.48	0.41	0.026	
H	0.24	0.15	0.35	0.007	0.0008	0.01	1.03	0.48	0.60	0.027	比較例
I	0.33	0.25	0.30	0.009	0.0009	0.02	0.52	0.88	0.12	0.032	本発明例
J	0.38	0.25	0.30	0.008	0.0009	0.01	0.62	0.88	0.12	0.032	比較例
K	0.27	0.35	0.54	0.012	0.0011	0.03	0.99	0.72	0.20	0.042	本発明例
L	0.27	0.35	0.54	0.012	0.0011	0.01	1.25	0.72	0.20	0.042	比較例
M	0.18	0.40	0.72	0.005	0.0006	0.02	0.74	0.73	0.42	0.015	
N	0.23	0.40	0.72	0.005	0.0006	0.06	0.74	0.73	0.42	0.015	本発明例
O	0.23	0.40	0.72	0.005	0.0006	0.05	0.74	1.05	0.42	0.015	比較例
P	0.32	0.40	0.55	0.005	0.0006	0.01	0.32	0.56	0.44	0.064	本発明例
Q	0.22	0.10	0.45	0.008	0.0009	0.02	0.51	0.71	0.15	0.025	

注1) 残部は、Feおよび不可避免的不純物である。

注2) ____印は、本発明の範囲外であることを示す。

【0075】

【表2】

鋼 No.	化 学 成 分 (重量%)									区 分
	Al	B	V	N	Zr	Ca	K	O		
A	0.015	0.0008	-	-	-	-	0.0038	0.0024		比較例
B	0.015	0.0008	-	-	-	-	0.0039	0.0025		本発明例
C	0.015	0.0008	-	-	-	-	0.0037	0.0026		
D	0.015	0.0008	-	-	-	-	0.0038	0.0029		比較例
E	0.019	0.0012	0.035	0.14	0.32	0.0012	0.0074	0.0032		
F	0.018	0.0011	0.035	0.14	0.32	0.0013	0.0077	0.0035		本発明例
G	0.018	0.0012	0.034	0.14	0.32	0.0013	0.0079	0.0036		
H	0.018	0.0012	0.034	0.14	0.33	0.0012	0.0084	0.0039		比較例
I	0.025	0.0005	0.15	-	-	-	0.0038	0.0024		本発明例
J	0.025	0.0006	0.15	-	-	-	0.0038	0.0024		比較例
K	0.032	0.0007	-	0.42	-	-	0.0054	0.0018		本発明例
L	0.032	0.0007	-	0.42	-	-	0.0055	0.0019		比較例
M	0.014	0.0008	-	-	-	0.0024	0.0038	0.0024		
N	0.014	0.0008	-	-	-	0.0023	0.0038	0.0024		本発明例
O	0.014	0.0008	-	-	-	0.0022	0.0038	0.0024		比較例
P	0.018	0.0015	-	-	0.46	-	0.0044	0.0019		本発明例
Q	0.015	0.0008	-	-	-	-	0.0033	0.0022		

注1) 残部は、Feおよび不可避免的不純物である。

注2) ____印は、本発明の範囲外であることを示す。

【0076】

【表3】

表 3

表 3															
試 番	鋼 種	仕上圧 延加工 度(%)	焼入温度 (℃)	肉厚 中心	焼戻 温度 (℃)		強度 (ksi)		硬 さ(Hv)		耐SSC性 負荷応力		区 分		
					YS	TS	表面	肉厚 中心	80%YS	90%YS					
1	A	70	970	1020	640	119	132	271	290	破断	破断	比較			
2	B				690	121	135	275	297	非破断	非破断	本発明			
3	C				720	122	137	285	302	非破断	非破断	比較			
4	D				760	122	145	290	318	破断	破断	比較			
5	E				660	129	140	284	308	破断	破断	比較			
6	F				680	131	141	286	310	非破断	非破断	本発明			
7	G				740	128	139	280	305	非破断	非破断	比較			
8	H				760	130	145	301	320	破断	破断	比較			
9	I				700	147	160	330	352	非破断	非破断	本発明			
10	J					148	161	324	355	破断	破断	比較			
11	K				720	130	144	293	316	非破断	非破断	本発明			
12	L					135	148	299	325	破断	破断	比較			
13	M				740	126	145	302	319	破断	破断	比較			
14	N					129	145	305	320	非破断	非破断	本発明			
15	O				750	146	167	333	367	破断	破断	比較			
16	P				700	148	162	318	355	非破断	非破断	本発明			
17	A	1010	1030	1030	640	121	135	290	297	破断	破断	比較			
18	B				690	122	136	296	300	非破断	破断				
19	C				720	124	138	304	305	非破断	破断				
20	D				760	125	146	316	320	破断	破断				
21	E				660	131	143	315	315	破断	破断				
22	F				680	133	144	314	318	非破断	破断				
23	G				740	130	142	322	325	非破断	破断				
24	H				760	132	150	327	330	破断	破断				
25	I				700	150	165	360	362	非破断	破断				
26	J					150	162	349	356	破断	破断				
27	K				720	133	146	318	321	非破断	破断				
28	L					137	151	330	332	破断	破断				
29	M				740	129	149	322	327	破断	破断				
30	N					132	150	331	330	非破断	破断				
31	O				750	148	168	361	370	破断	破断				
32	P				700	149	164	357	360	非破断	破断				
33	B	30	970	1020	680	112	123	242	270	破断	破断	本発明			
34		40				111	125	251	275	非破断	非破断				
35		50				116	127	259	277	非破断	非破断				
36		60				114	125	252	276	非破断	非破断				
37	Q	70				147	161	324	353	非破断	非破断				
38						700	131	148	293	321	非破断	非破断			
39						720	118	130	273	294	非破断	非破断			

注) 加工度は、肉厚減少率を意味する。

【0077】得られた各鋼板から、圧延方向に平行にJIS Z 2201に規定される14B号試験片を採取し、引張強度(降伏応力「YS」と引張強さ「TS」)を測定した。

【0078】また、JIS Z 2244に規定される方法に従って肉厚中心部と表面下0.5mm位置のビッカース硬さ(Hv)を測定した。

【0079】さらに、耐SSC性の評価は、表面に形成させた軟化層の効果を確認するために、各板材から圧延方向に平行に、表面を含む3mm厚さの幅10mm、長さ75mmで、表面のミルスケールを除去した4点曲げ試験片を採取し、NACE TM-0177 Method Aに準拠した方法で行った。すなわち、1気圧の硫化水素が飽和した25℃の0.5%酢酸15%食塩水中における定歪試験である。なお、負荷応力は、上述の引張試験で得られた実降伏応力の80%と90%の2条件となるように、4点曲げ試験片の歪み量(たわみ量)を制御した。また、試験時間は720時間とし、この試験中、実降伏応力の90%の負荷応力で破断しないものを耐SSC性が良好と判定した。

【0080】これらの結果を、表3に併せて示す。ここで、試番1～16は、仕上げ圧延温度が1050℃であり、圧延後しばらく放冷し、表面温度が1000℃未満の970℃、肉厚中心部の温度が1000℃以上の1020℃になったところで焼入れした。また、試番17～32は、仕上げ圧延温度までが試番1～16と同じ条件で、仕上げ圧延の表面温度が1000℃未満の1010℃、肉厚中心部の温度が1000℃以上の1030℃で焼入れした。さらに、試番33～36は、仕上げ圧延での肉厚減少率の影響を調査したもので、仕上げ圧延での肉厚減少率と焼戻し温度を除く条件は、試番1～16と同じである。

【0081】以下、代表的な耐SSC性の試験結果について説明する。

【0082】例えば、試番1～4において、試番1はNb含有量が少ないために、C125級の強度を得るためには低温で焼戻しせざるを得ず、耐SSC性が不良である。一方、試番4はNb含有量が多すぎるために、焼戻し温度が高すぎてAc₁点を超えたので、耐SSC性が低下したと考えられる。試番5～8については、試番1

および試番1と同様に考えることができる。

【0083】また、試番10、12、13および15は、焼戻し温度としてはAc1点以下であり、また適正な高温焼戻しとなっているが、鋼の化学成分が適当でないために、耐SSC性が不芳であったと考えられる。

【0084】さらに、試番33～36において、試番33は仕上げ圧延での肉厚減少率が30%と小さいために、粗粒となって耐SSC性が不芳であった。これらの試番は実降伏応力80%の負荷応力であってさえ耐SSC性が不芳であった。

【0085】次に、試番18、19、22、23、25、27、30および32は、鋼の化学成分は発明の範囲内であり、焼入れ時の表面温度が1000℃以上でも、実降伏応力80%の負荷応力では耐SSC性が良好であった。ただし、これらは表面軟化層の形成効果がなく、実降伏応力90%の負荷応力では耐SSC性は不芳であった。

【0086】《実施例2》表1および表2に示す化学成分を有する鋼No. Q鋼を150トン転炉で溶製した。そして、得られたCC鋳片を外径225mmの丸ビレットに分塊圧延し、この丸ビレットを1250℃に加熱してピアサーで穿孔圧延して外径250mm、肉厚47mmの中空素管を得、この素管をマンドレルミルに通して外径245mm、肉厚15mmに延伸圧延（肉厚減少率70%）し、引き続いてマンドレルミルに連設したサイザーで外径244.5mm、肉厚13.84mmの継目無鋼管に成形した。

【0087】この時、サイザー出側の管外面温度を1050℃に調整し、サイザーの後段に連設配置された焼入れ装置の直前における管の表面温度が970℃、肉厚中心部の温度が1020℃になった時点で直接焼入れし、次いで焼戻し温度を種々変化させて所要の強度（降伏応力110～155ksi（758～1068MPa））

に調整した。

【0088】得られた各鋼管から、圧延方向に平行にJ1S-Z-2201に規定される14B号試験片を採取し、引張強度（降伏応力「YS」と引張強さ「TS」）を測定した。また、J1S-Z-2244に規定される方法に従って肉厚中心部と表面下0.5mm位置のビッカース硬さ（Hv）を測定した。

【0089】さらに、耐SSC性の評価は、表面に形成させた軟化層の効果を確認するために、各鋼管から管内面側に引張応力が作用するように逆Cリング型にする一方、表面のミルスケールを除去したCリング試験片を採取し、NACE TM-0177 Method Cに準拠した方法で行った。すなわち、1気圧の硫化水素が飽和した25℃の0.5%酢酸+5%食塩水中におけるCリング試験である。なお、負荷応力は、上述の引張試験で得られた実降伏応力の80%と90%の2条件とした。また、試験時間は720時間とし、この試験中、実降伏応力の90%の負荷応力で破断しないものを耐SSC性が良好と判定した。これらの結果を、表3に併せて示す。

【0090】表3に示すように、これらの鋼管（試番37～39）は、いずれも実降伏応力の90%の負荷応力でも破断を生じず、耐SSC性が良好であった。

【0091】

【発明の効果】本発明によれば、耐SSC性が優れた降伏応力が110～155ksi（758～11068MPa）級の、油井およびそれに関連した諸設備に使用できる表面に軟化層を有する高強度高耐食性継目無鋼管が、Nbを多めに添加し、肉厚減少率40%以上の熱間加工後、表面温度が1000℃未満、肉厚中心温度が1000℃以上から直接焼入れして焼戻すという簡易な手段により、高い生産性で製造提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 22 C 38/00	3 0 1	C 22 C 38/00 3 0 1 Z
38/54		38/54